

Изучение состава соединений $x\text{CuO} \cdot y\text{CuCO}_3 \cdot z\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $n\text{CuSO}_4 \cdot m\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot k\text{CuO}$ на разных стадиях термолиза методами ИК-Фурье-спектроскопии и TG/DTA анализа

Матвейчук Ю.В., Визгунов К.А.

Могилевский государственный университет продовольствия, г. Могилев

E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Цель работы – изучение термического разложения соединений меди состава $x\text{CuO} \cdot y\text{CuCO}_3 \cdot z\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $n\text{CuSO}_4 \cdot m\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot k\text{CuO}$, которые являются прототипами минералов малахита, азурита, брошантита и др. методами ИК-Фурье-спектроскопии и синхронного TG/DTA анализа. TG/DTA анализ проводили на дериватографе NETZSCH STA 409 EP. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфралЮМ ФТ-02. Исследуемые образцы синтезированы при очередностях смешения $\text{NaOH} \rightarrow \text{CuSO}_4$ и $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$. Примерный состав соединений рассчитывали по результатам ИК-Фурье-спектроскопии и TG/DTA-анализа (таблица).

Соединение	Потеря массы	Процесс; тепловой эффект; пики на DTA кривых
$\text{CuSO}_4 \cdot 8\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 11\text{CuO}$ $\text{OH}^- : \text{Cu}^{2+} = 2:1$ $\text{NaOH} \rightarrow \text{CuSO}_4$	19% (общая), 15%	25–190°C, 190–210°C, 210–450°C – дегидроксилирование; эндо-, 90°C, 190°C, 230°C, экзо-, оч. сл., 325°C
		450–665°C – плато; экзо-, оч. сл., 550°C
	4%	665–850°C – десульфатизация; эндо-, сл., 750°C
$\text{CuO} \cdot \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{OH}^- : \text{Cu}^{2+} = 2,2:1$ $\text{NaOH} \rightarrow \text{CuSO}_4$	28%(общая), 6%	25–165°C – дегидроксилирование; эндо-, 80°C
	14%	165–200°C – декарбонизация; эндо-, 185°C
	8%	200–1000°C – дегидроксилирование
$\text{CuO} \cdot \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}^{2+} : \text{OH}^- = 1:2$ $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$	28% (общая), 8%	55–180°C – дегидроксилирование; эндо-, 80°C
	12%	180–200°C – декарбонизация; эндо-, 185°C
	8%	200–975°C – дегидроксилирование; экзо-, оч. сл., 325°C
$\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}^{2+} : \text{OH}^- = 1:1,4$ $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$	32% (общая), 13,5%	260–460°C – дегидроксилирование; эндо-, оч. сл., 275°C, эндо-, 450°C
		460–670°C – плато; экзо-, 545°C
	18,5%	670–950°C – десульфатизация; эндо-, 790°C

Экзоэффекты при температурах 545, 550°C обусловлены кристаллизацией образовавшегося оксосульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO}$ (ИК-спектр: 1214, 1155, 1047 cm^{-1} $\nu_3(\text{SO}_4)_{\text{antisym.}}$, 1000 cm^{-1} $\nu_1(\text{SO}_4)_{\text{sym.}}$, 645, 625, 576 cm^{-1} $\nu_4(\text{SO}_4)_{\text{antisym.}}$, 536, 483, 436 cm^{-1} $\nu_2(\text{SO}_4)_{\text{sym.}}$, $\nu(\text{Cu-O})$). Оксосульфат меди является устойчивым соединением в интервале температур от 350 до 675°C.

Экзоэффект при температуре 325°C обусловлен процессами конденсации и оксольции в образовавшихся промежуточных оксогидроксидах или оксосульфатах меди. Для образцов в тонкодисперсном состоянии подобные экзоэффекты могут сильно «размываться». Десульфатизация образцов протекает при температуре более 665°C и заканчивается при 850–950°C. В результате образуется CuO , который при температуре более 1030°C разлагается: $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$. В интервале 200–1000°C для соединений $\text{CuO} \cdot \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, полученных при обеих очередностях смешения, потеря массы небольшая и составляет 8%, что обусловлено прочным удерживанием структурной воды промежуточным $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuO}$ (ИК-спектр: 1195 cm^{-1} $\delta(\text{OH})$ групп O_5H или O_6H , 1145, 1080 cm^{-1} $\delta(\text{OH})$, 436 cm^{-1} $\nu(\text{Cu-O})$).